

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-058552

(43)Date of publication of application : 27.02.1990

(51)Int.Cl.

C08L 23/10
C08K 3/04
C08K 5/14
C08K 7/06
C08L 23/10
C08L 77/00
H04R 7/00
// (C08L 23/10
C08L 77:00
C08L 23:26)

(21)Application number : 63-211497

(71)Applicant : CALP CORP

(22)Date of filing : 25.08.1988

(72)Inventor : NAKAMURA KOBO
OKAWA HIDEO

(54) MOLDING MATERIAL AND MOLDED ARTICLE PRODUCED THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a molding material having high elastic modulus and internal loss, light weight and excellent moldability and suitable for an acoustic diaphragm by compounding a specific thermoplastic resin with specific amounts of carbon fiber, flaky graphite powder, etc.

CONSTITUTION: The objective material is produced by compounding (A) 50-75wt.% (preferably 55-70wt.%) of a mixed resin composed of (A1) 60-80wt.% of polypropylene and (A2) 40-20wt.% of a polyamide (e.g., nylon 6) with (B) 5-15wt.% (preferably 7-12wt.%) of carbon fiber having an aspect ratio of 5-500 and fiber length of ≤ 10 mm, (C) 15-30wt.% (preferably 17-25wt.%) of flaky graphite powder having an average particle diameter of 1-20 μ m, (D) 0.5-5wt.% (preferably 1-4wt.%) of a modified polyolefin and (E) 0.01-2 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the sum of the components A-D) of a crosslinking agent (e.g., dicumyl peroxide).

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-58552

⑬ Int. Cl. ⁵	⑭ 識別記号	⑮ 序内整理番号	⑯ 公開 平成2年(1990)2月27日
C 08 L 23/10	LCV A	7107-4J	
C 08 K 3/04	KDZ	6770-4J	
5/14	KES	6770-4J	
7/06	KCT	6770-4J	
C 08 L 23/10	LCC B	7107-4J	
7/06	KLC	7038-4J	
H 04 R 7/00		7205-5D	
#(C 08 L 23/10		7038-4J	
77:00			
23:26)			

審査請求 未請求 請求項の枚数 2 (金?頁)

⑰ 発明の名称 成形材料及びその成形品

⑱ 特 願 昭63-211497

⑲ 出 願 昭63(1988)8月25日

⑳ 発 明 者 中 村 弘 法 東京都千代田区神田和泉町1番地277 カルプ工業株式会社内

㉑ 発 明 者 大 川 秀 夫 東京都千代田区神田和泉町1番地277 カルプ工業株式会社内

㉒ 出 願 人 カルプ工業株式会社 東京都千代田区神田和泉町1番地277

㉓ 代 理 人 弁理士 篠村 直樹

⑳ 要 約

を成形して成る音響用振動板に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、高弾性係数を有し、かつ最適な振動板材料としては、例えばアルミニウム、チタン、ベリリウムなどの金属、CFRP、合成樹脂にりん片状炭酸鉛粉末を配合した複合材料などが知られている。しかしながら、これらの材料は、スピーカーなどの音響用振動板に用いた場合に、内部損失が小さいため、再生音域において高域の側面周波数近傍での音圧が著しく増大するのを免れない上、又上り特性も十分ではないなどの欠点を有している。

他方、高内部損失を有する材料としては、例えば紙、合成樹脂及びこれらの複合材料などが知られている。しかしながら、これらの材料においては、逆に弾性係数が低いため、スピーカーなどの音響用振動板に用いた場合、高い周波数の再生が高域である上、広い音域にわたって使用することができないなどの欠点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

1. 発明の名称 成形材料及びその成形品

2. 特許請求の範囲

1. 〈A〉ポリプロピレン60〜80重量%とポリブタジエン20〜20重量%との混合樹脂50〜75重量%、〈B〉炭素繊維3〜15重量%、〈C〉りん片状炭酸鉛粉末15〜30重量%及び〈D〉塑性ポリオレフィン0.5〜5重量%から成る混合物100重量部に対し、〈E〉炭素繊維0.01〜2重量部を配合したことを特徴とする音響用成形材料。

！請求項1記載の成形材料を成形して成る音響用振動板。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な成形材料及びその成形品に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、短繊維及び内部損失が高く、かつ軽量である上、成形性の良好な音響用成形材料、及びこのもの

特開平2-58552 (2)

本発明は、このような事情のもとで、弾性率及び内部損失が高く、かつ経年で、しかも成形性が良好であるなど、優れた特性を有する自動車用成形材料及び音響用振動板を提供することを目的としてなされたものである。

【問題を解決するための手段】

本発明者は、前述の優れた特性を有する自動車用成形材料及び音響用振動板を開発するために、鋭意研究を重ねた結果、特定の熱可塑性樹脂に、炭素繊維、りん片状炭素粉末、炭化ポリオレフィン及び炭素繊維を特定の割合で配合して成る成形材料、及びこのものを成形して成る成形品がその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A) ポリアロビレン60～80重量%とポリアミド40～20重量%との混合樹脂50～75重量%、(B) 炭素繊維5～15重量%、(C) りん片状炭素粉末15～30重量%及び(D) 炭化ポリオレフィン6.5～5.5重量%から成る混合物100重量%に対し、

8、炭素含有可能な値の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクタン-1、デセン-1及びこれらの混合樹脂を挙げることができる。これらのポリアロビレン系は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、ポリアミドとしては、例えば6-ナイロンや12-ナイロンなどの環状脂肪族アミドを随量配合したもの、6,6-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロンなど脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させたもの、 m -ナフレンジアミンとアジピン酸との縮重合物など芳香族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合させたもの、 p -フェニレンジアミンとテレフタル酸との縮重合物や m -フェニレンジアミンとイソフタル酸との縮重合物など芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸とを縮重合させたもの、1,1'-ナフテンなどアミド酸を縮重合させたものなども挙げることができる。これらのポリアミド類は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて

(E) 炭素繊維0.01～2重量%を配合したことを特徴とする自動車用成形材料、及びこの成形材料を成形して成る音響用振動板を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の成形材料における(A)成分の熱可塑性樹脂としては、ポリアロビレンとポリアミドとの混合樹脂が用いられる。これらの樹脂の混合割合については、ポリアロビレンが60～80重量%、ポリアミドが40～20重量%になるような割合で混合することが必要である。ポリアロビレンの含有量が60重量%未満では成形性が十分でないし、80重量%を超えると成形性が悪くなるともに、弾性率及び内部損失が低下する傾向が表れる。

ポリアロビレンとしては、例えばアタクチック、シンジオタクチック、アイソタラクチックポリプロピレンなどのプロピレンの炭化重合体や、プロピレンと炭素含有可能な α -オレフィンとのブロック又はランダム共重合体を用いることがで

て用いてもよい。

本発明においては、所定のポリアロビレンとポリアミドとの混合樹脂に本発明の目的を損なわない範囲で、所望に応じた熱可塑性樹脂を配合することができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などのポリプロピレン以外のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセナル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ芳香族エーテル又はチオエーテル系樹脂、ポリ芳香族エステル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ステレン系樹脂、アクリレート系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明においては、前記(A)成分の混合樹脂の含有量は、成形材料の重量に基づき、50～75重量%、好ましくは55～70重量%の範囲で与えられる。この含有量が50重量%未満では成

特開平2-58552 (3)

形性が十分でないし、75 重量%を超えると弾性率及び肉厚損失が低下する傾向が示じる。

未発現においては、(B)成分として炭素繊維が用いられる。炭素繊維は、円形では特に解離性なく、各種の公称の炭素繊維、例えばレーヨール、ポリアクリロニトリル、ビツチ、リタニン、炭化木炭ガスなどを原料として製造された炭素繊維や黒炭炭繊維とこれらに中炭をコアとして合成した炭素繊維炭素繊維との会から任意に混合し得ることができ、またこの炭素繊維の形状については、アスペクト比が3〜500で、かつ、強度が 1.5×10^4 kg/cm²以上とすることが好ましい。

本発明においては、明記(B)成分の炭素繊維の含有量は、該炭素材料の重量に就き5~15重量%、好ましくは7~12重量%の範囲で選ばれ、この含有量が5重量%未満では強延率及び内部損失が低く、15重量%を超えると成形性が低下する傾向が生じる。

本発明においては、(C)成分としてりん片状亜鉛化合物が用いられる。炭酸として土状炭酸や珪

板炭鉛を用いた場合には、強性酸及び内部損失が
 多い上、図形性も悪く、本発明の目的が十分に発
 達されない。このりん片炭黒鉛粉末は平均粒径
 1~2μm程度の真圓のものが好ましく用いられる。

本発明においては、溶融（C）成分のりん片状開始剤の含有量は、該成形材料の脱炭に因る15～30重量%、好ましくは17～25重量%の範囲で選ばれる。この含有量が15重量%未満では转化率、内部損失及び成形性が十分ではない。30重量%を超えると转化率及び内部損失が急激に低下する傾向が生ずる。

本発明においては、前記（B）成分の提案組成及び（C）成分のりん丹塩使用割合とともに、本発明の目的を誤らないうちで、期望に充て、他の無機質充填材、金属系充填材、有機質充填剤を配合することができる。他の無機質充填材としては、例えばマイカ、タルク、セリカ、ケイ素土、珪石、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭素質グラファイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クロマイト、ジルコナイト、矽酸

カルシウム、鉄基バリウム、炭酸アルミニウム、
四價鉄カルシウム、クレー、アスベスト、ガラス
繊維、ガラスバーン、ガラスベーズ、ゲイゼル
シリウム、モンモリロナイト、ペントナイト、
ヘボンゼライト、強化モリブデン、ボロン繊維、
ホウ酸繊維、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシ
ウム、ホウ酸アルミニウムなどを挙げることができる。
金属系添加剤としては、例えば、銅鉛、銅、鉬、
銀、鉛、アルミニウム、ニッケル、クロム、チタ
ン、マンガン、ズ、白金、タングステン、金、
サハゲナリウム、コバルト、ストロンチウムなどの
金属元素及びこれらの金属の鹽化物、ステレス
機、ハンダ、真鍮などの合金、炭化ケイ素、窒化
ケイ素、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化チ
タンなどの金属セラミックス類との粉体や溶液状
添、さらには、アルミニウム繊維、ステンレス鋼
線、銅鋼線、銅網織物、ニッケル組立、炭化アイ
素繊維、炭化チタン酸カリウムとその塩化亜金
無水塩、合金組織などの金属材料、及びこれらに
対応する金属ワイヤなどをも挙げておきたい。

る。資源豊富な国材としては、例えば、ゴムなどの
天然物、木粉、木糖、ジュート、紙屑片、セロハ
ン片、発着面ポリアミド繊維、セルロース繊維、
ナイロン繊維、ポリユスチル酸、ポリプロピレ
ン繊維などを調べることもできる。

これらの要望に応じて用いられる充填材の形状については、粒状、粒状、片状、繊維状のいずれであってもよくまた、これらの充填材は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

水鳥類においては、前記(目)成分、(C)成分及び期望に応じて用いられる充塞材は、必要であれば知母の炭酸塩処理により容易に着色することができ、この炭酸塩処理としては、例えばシラン系カッパリング剤、チタート系カッパリング剤、シリカ粉、シリコーンオイル、高炭酸、酢酸、高炭アルコール、ワックス類などを与えることができる。これらの中でもシラン系カッパリング剤、チタート系カッパリング剤及びシリコーンオイルが好適である。これらの炭酸塩処理は

特圖半2-58552 (4)

1 種用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明においては、(D)成分として炭化ポリオレフィンが用いられる。この炭化ポリオレフィンとしては、例えば不飽和芳香族又はその誘導体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和有機酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトコン酸などの不飽和有機酸の無水物、アクリル酸モノアミド、マレイン酸モノアミドなどの不飽和有機酸のエステル、アクリル系アミド、マレイン系モノアミドなどの不飽和有機酸のアミド、イタコン酸モノアミドなどの不飽和有機酸のモノアミドなど無炭化ポリオレフィン系化合物は100重量部に対して、通常0.05～20重量部添加してグラフト物により炭化したものが好ましい。この炭化に際しては、炭化需要を促進させるために、ベンゾジイルパーオキシド、タウロイルパーオキシド、ジタミルパーオキシド、ニールパーオキシド、パーオキシドなどの有機過酸化物が用いられる。

部損失が十分ではなく、かつ成層性が悪いし、5
重量%超えたと内部損失が急激に低くなるともに
成層性が低下する傾向がある。

本島内においては、(B)成分としては無情物が混入される。炭酸塩類としては、ジカルシューロオキシド、ジ- ϵ -ブチルパーオキシド、 ϵ -ブチルカルミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ ϵ -ブチルパーオキシドへ含有、2,5-ジメチル-2,5-ジ ϵ -ブチルパーオキシドへ含有-3,1,3-ビス ϵ -ブチルパーオキシシプロジロビドペンゼン、1,1-ビス ϵ -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサゲン、 α -ブチル-4,4-ビス ϵ -ブチルパーオキシシプロバレード、ペンジルパーオキシド、 ϵ -ブチルパーオキシシプロビロル-酸素、 ϵ -ブチルシドローパーオキシド、ジ- ϵ -ブチルパーオキシドなどの有機過酸化物を併せこめ混合することになる。

これらの架橋剤は弾性率及び内部損失を高める
作用を有しており、その配合量は、前記(A)級

また、郡部以外に、エチレンやプロピレン系重合体などをグリシジルアクリレート、グリシジレタタリレート、ビニルグリシジルエーテル、ブリングリシジルエーテルなどの不飽和エポキシドなどでグラフト変性したものや、このようなグラフト変性の部に、末端ヒドロキシル基をブリタジエンなどの環状エーテルを添加したものをを用いることがなる。

このような変性ポリオレフィンの中で、特にポリオレフィンを肩肥の不飽和カルボン酸又はその誘導体と末端にドコシル化ポリブタジエンなどの成炭ゴムとで化学変性したものが好適に用いられる。

このような変性トリオレフィンを配合することにより、(A)成分の炭素と前記炭素材とのなまめ性が向上し、弾性率と内部損失が高くなる。本発明においては、このような変性トリオレフィンの含有量は、炭素成形材料の重量に基づき、0.5～5重量%、好ましくは1～4重量%の範囲で選ばれ、この含有量は、0.5重量%未満では弾性率及び内

分。(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計量は0.0重量部以下、0.01~2重量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.01重量部未満では発泡性を配合した効果が十分に発揮されないし、2重量部を超えると架橋剤を配合した効果が顕著されなくなる。成膜性が悪くなる原因が生じる。

本発明の成形材料には、所望に依じ各種添加剤、例えば溶剤、着色剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤などを配合することができる。

水溶性の陽離子重合性材料は、所定量の貴泥（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分、（E）成分及び阻凝剤に応じて得られる各成分濃度と添加量を、常法に従って高濃度稀希し混合することによって調整することができ、所定濃度は、例えばベンゼン・トルエン系、単純又は二相抽出、パンバリーミキサー、ロールなどを用いる方法で、その適当性により行うことができるが、特にベンゼン・トルエン系、二相抽出、パンバ

補開平2-58552 (5)

ミキサーを用いて行うことが好ましい。

このようにして調製された未処理の成形材料を、
公知の方法、例えば射出成形法などによって成形
することにより、高い弾性率と内部損失を有し、
高導熱性に優れた重量の普通用鋳造板が得られる。

〔実施例〕

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明
するが、本発明はこれらの例によってなんら限定
されるものではない。

なお、各特性は次のようにして評価した。

(1) 引張強度 (kg/cm^2)

ASTM D-790 に準拠したため。

(2) 内部損失 ($\tan \delta$)

レオバイブロン III (調製ボード社製) に
て、周波数 360 Hz、温度 25°C の条件で
 $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ が大きいほど
きず特性が良好であり、理想的な $\tan \delta$ は
0.04 より大きい値である。

(3) 成形法

次の製造基準に従って、成形法を評価した。

バブリングラスロにポリプロピレン (ノルトイ
ンダックス Bg/10 分、密度 0.91 g/cm^3 、商
標名: J7500G、出光石油化学(株)製) 100
重量部に対して炭酸ビロキヤル化 1.4-ポリ
ブタジエン (数平均分子量 3000、商品名:
ポリタール R45 HT, ARCO chem.
Div., 株) 5 重量部、無水マレイン酸 20 重量
部、ジタミルパーオキシド 1.72 重量部、キシ
レン 600 重量部を投入し、油筒にて攪拌ミ
キサーを用いて加熱し、攪拌下で 120°C、1 時
間反応させ、その後 140°C で 3 時間反応を継続
した。反応終了後、冷却し、大過剰のアセトン中
に沈降させ、脱引し、さらに乾燥 (70°C で
50 時間) して白色の粉末を得た。続いてこの粉
末をソックスレー抽出装置に入れ、アセトンに
よって 16 時間抽出して、未反応のポリブタジ
エン及び無水マレイン酸を除き、重質ポリプ
ロピレンを得た。

実施例 1-12、比較例 1-14

部 1 瓶に示す配合組成物を、20 ミンシエル

〇: 完全な成形品が得られる。

△: コーナ部の一部に損傷が現れ、射
出圧力増強で完全品となる。

×: ショートショットであり、かつ射出圧
力を増加しても不完全品となる。

また、原料として次に示すものを用いた。

PP: ポリプロピレン $d=0.90$ 、

MI=20

G-PA: G-ナイロン $d=1.14$

G-PA: G-ナイロン $d=1.14$

12-PA: 12-ナイロン $d=1.04$

カーボン繊維: $\phi=18 \mu\text{m}$, $l=5 \text{mm}$

(炭化レシ) 製, T-0051

薄片状炭素: 粒径 8 μm (中越炭加工製)

炭素繊維: 直径 6.8 μm (中越炭加工製)

炭素繊維: 粒径 0.5 μm 、強度係数 90

(中越炭加工製)

炭素粉: ジタミルパーオキシド (市販品)

実施例 1 炭化ポリプロピレンの製造

度特性と製造方法を併えに内容頁 1 の五〇〇

ミキサーを用いて温度 20~25°C、1000
rpm の条件で 5 分間予備攪拌したのち、タ
グニ混練器 50° 二軸押出機にて、温度 220~
250°C の条件でペレット化した。

次に、このペレットを射出成形機 (日精機工
業製、PS-160) にて、100×100×
0.3 mm の成形品を作製し、特性を評価した。そ
の結果を表 1 に示す。

(以下余白)

第 2 段

[illegible]

第 1 表 (續)

[illegible]

特開平2-58552 (7)

[発明の知見]

本発明の振動板用成形材料は弾性率及び内蔵損失が高く、かつ適量である上、成膜性が良好であるなどの優れた特性を有し、このものを成形して成る音響用振動板は音響特性に優れ、スピーカ用などとして好適に用いられる。

特許出願人 カルプ工業株式会社

代理人 弁護士 近江 哲郎

